

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-228647

(43) 公開日 平成7年(1995)8月29日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 F 297/04

識別記号

M R E

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-21758

(22) 出願日 平成6年(1994)2月21日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 星 進

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 山本 五郎

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 ブロック共重合体の製造法

(57) 【要約】

【目的】 食品用途のケース、包装材料用などに使われる押出成形シート等の透明性、剛性、異方性、室温及び-10℃の耐面衝撃性とをバランスさせた樹脂組成物に好適なブロック共重合体の製造方法を提供。

【構成】 炭化水素溶媒中において共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなるブロック共重合体を有機リチウム化合物を開始剤としてバッチ重合法で製造するに際し、(a) 第1段目のブロックを構成するモノマーを供給した後、有機リチウム化合物を連続的に添加する、

(b) 有機リチウム化合物の添加は、第1段目のブロックを構成するモノマーの重合転化率が10重量%以上、100重量%未満の間に終了することを特徴とするブロック共重合体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭化水素溶媒中において共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなるブロック共重合体を有機リチウム化合物を開始剤としてバッチ重合法で製造するに際し、(a) 第 1 段目のブロックを構成するモノマーを供給した後、有機リチウム化合物を連続的に添加する、
(b) 有機リチウム化合物の添加は、第 1 段目のブロック*



(上式において、A はビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックであり、B は共役ジエンを主体とする重合体ブロックである。A ブロックと B ブロックとの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はない。n、k 及び m は 1 以上の整数、一般的には 1 ~ 5 である。X は例えば四塩化ケイ素、四塩化スズ、1, 3 ビス(N, N-グリシジルアミノメチル)シクロヘキサンなどのカップリング剤の残基を示す。)

【請求項 3】 ブロック共重合体の A 1 モノマーが、ビニル芳香族炭化水素である請求項 2 に記載のブロック共重合体の製造方法。

【請求項 4】 ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素の含有量が 65 ~ 90 重量%である請求項 1 ~ 3 に記載のブロック共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は透明で耐衝撃性と低温特性に優れ、異方性が良好なスチレン系樹脂組成物を形成するのに好適なブロック共重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体樹脂は優れた透明性と耐衝撃性を備えた樹脂であることから、シート、フィルム、射出成形品等に広く使用されている。また、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体樹脂は、耐衝撃性に劣るスチレン系樹脂の耐衝撃性の改良を目的として使用される例が多い。例えば特公昭 44-7126 号公報及び特公昭 47-43618 号公報にはポリスチレンの耐衝撃性改良剤として共役ジエン-ビニル芳香族炭化水素からなる線状ブロック共重合体及び分岐放射状ブロック共重合体を使用することが記載されている。又、特公昭 52-21012 号公報及び特開昭 50-133252 号公報にはゴム変性ポリスチレンの耐衝撃性を更に向上させる目的で上記と類似のブロック共重合体を使用することが記載されている。

【0003】 近年、地球環境保護の観点から塩素を原料とする樹脂を、非塩素系の樹脂に置き換える動きが活発化している。このため、スチレン系樹脂を用いた塩化ビニル樹脂(PVC)代替用樹脂の開発が試みられている。例えば特開平 4-236239 号公報には成形性、

* クを構成するモノマーの重合転化率が 10 重量%以上、100 重量%未満の間に終了することを特徴とするブロック共重合体の製造方法。

【請求項 2】 ブロック共重合体が化 1 であることを特徴とする請求項 1 に記載のブロック共重合体の製造方法。

【化 1】

透明性、強度、コストのバランスに優れるシート組成物としてビニル芳香族炭化水素-アクリル酸エステル共重合体とビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体のスチレン系樹脂シートが記載されている。これらに記載されているブロック共重合体の製造は従来公知の方法が用いられており、例えば特公昭 36-19286 号公報、特公昭 43-17979 号公報、特公昭 48-2423 号公報、特公昭 49-36957 号公報、特公昭 57-49567 号公報、特公昭 58-11446 号公報等がある。これらのビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体は、バッチ重合法で製造され、重合槽に触媒の全量を添加した後モノマーを添加する、或は重合槽にモノマーを添加した後、触媒の全量を添加する手法がある。

【0004】 また、特開昭 53-286 号公報にはモノビニル置換芳香族化合物及び開始剤の多段添加を用いた樹脂状モノビニル置換芳香族化合物と共役ジエン共重合体の製造法が記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来のバッチ重合法によるブロック共重合体の分子量分布のコントロールは、極性化合物を添加する、或はモノマーと開始剤を多段添加すること等によって行われてきた。しかしながら、これらのコントロール方法で得られたブロック共重合体の第 1 段目のブロック状重合体セグメントの分子量分布は、極性化合物を添加する方法では小さくなり、またモノマーと開始剤を多段添加する方法では低分子量部と高分子量部に連続性がないバイモダル、或はポリモダルのブロック共重合体を得られた。このようなブロック共重合体とスチレン系樹脂とのシート組成物の透明性、剛性、耐衝撃性、異方性及び低温特性等のバランスは必ずしも満足できるものではなく、取分け PVC 代替樹脂シ

ートを目的とする用途にあってはその改良が望まれていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らはかかる現状に鑑み、スチレン系樹脂とのシート組成物の透明性、剛性、耐衝撃性、異方性及び低温特性等のバランスに優れた熱可塑性樹脂シート組成物を開発すべく種々の検討を行った結果、本発明のブロック共重合体の重合を開始する第1段目のブロックを構成する共役ジエンモノマー及び／又はビニル芳香族炭化水素モノマー、好ましくは、一般式中のA1で表される重合を開始する第1段目のビニル芳香族炭化水素を主体としたモノマー（以後A1モノマーと記す）の重合体ブロックの分子量分布が大きく、モノモダルであるブロック共重合体をスチレン系樹脂と組み合わせることにより前記の目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明は、炭化水素溶媒中において共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなるブロック共重合体を有機リチウム化合物を開始剤としてバッチ重合法で製造するに際し、（a）第1段目のブロックを構成



（上式において、Aはビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックであり、Bは共役ジエンを主体とする重合体ブロックである。AブロックとBブロックとの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はない。n、k及びmは1以上の整数、一般的には1～5である。Xは例えば四塩化ケイ素、四塩化スズ、1, 3ビス（N, N-グリシジルアミノメチル）シクロヘキサンなどのカップリング剤の残基を示す。）

【0011】ここで一般式のA1、A2で表されるビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックとはビニル芳香族炭化水素含有量が50重量%以上含有するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの共重合体ブロック及び／又はビニル芳香族炭化水素単重合体ブロックを示すが、好ましいA1はビニル芳香族炭化水素単重合体ブロックである。一般式のBで表される共役ジエンを主体とする重合体ブロックとは共役ジエンを50重量%を越える量で含有する共役ジエンとビニル芳香族炭化水素共重合体ブロック及び／又は共役ジエン単重合体ブロックを示す。

【0012】ビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロック或は共役ジエンを主体とする重合体ブロック中にビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのランダム共重合体部分が存在する場合、共重合されているビニル芳香族炭化水素は重合体ブロック中に均一に分布していても、テーパー（漸減）状に分布していてもよい。また、該共重合体部分はビニル芳香族炭化水素が均一に分布している部分及び／又はテーパー状に分布している部分が複数

*するモノマーを供給した後、有機リチウム化合物を連続的に添加する、（b）有機リチウム化合物の添加は、第1段目のブロックを構成するモノマーの重合転化率が10重量%以上、100重量%未満の間に終了することを特徴とするブロック共重合体の製造方法、である。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素の含有量は65～90重量%、好ましくは68～85重量%含有する共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とのブロック共重合体である。ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素の含有量が65重量%未満ではブロック共重合体の剛性が低下し、90重量%を越えると耐衝撃性が低下するため好ましくない。

【0009】本発明のブロック共重合体は、化2で表される線状ブロック共重合体又はラジアルブロック共重合体、あるいはこれらのブロック共重合体の任意のポリマー構造の混合物が使用できる。

【0010】

【化2】

個共存してもよい。

【0013】本発明のブロック共重合体のA1/A2（重量比）の好ましい範囲は1/1.5～1/4であり、更に好ましくは1/2～1/3の範囲である。A1/A2が1/1.5未満にあってはブロック共重合体とスチレン系樹脂からなる組成物成形品の外観が劣り、逆にA1/A2が1/4を越えると該組成物の異方性が大きくなる、或は耐低温衝撃性が低下するため好ましくない。

【0014】本発明のブロック共重合体の特徴は、A1モノマーを供給した後、有機リチウム化合物を連続的に添加するため、分子量分布が大きいモノモダルのA1モノマーからなる重合体ブロックを末端に有することが特徴である。A1モノマーの供給は1回～数回に分けて添加しても良いが、有機リチウム化合物の添加はA1モノマーの初回に終了させなければならず、有機リチウム化合物の添加はA1モノマー全量の重合転化率の10重量%以上、100重量%未満、好ましくは20重量%以上、90重量%以下、更に好ましくは30重量%以上、

80重量%以下の間に終了させなければならない。このため、A1モノマーを数回に分けて供給する場合の初回の供給量は、A1モノマー全量の10重量%以上にする必要がある。有機リチウム化合物の連続添加がA1モノマーの重合転化率が10重量%未満ではブロック共重合体とスチレン系樹脂との組成物の異方性が大きく、耐低温衝撃性が低下するため好ましくない。また、A1モノマーの重合転化率が100重量%に達し、それ以降も有機リチウム化合物の転化を続けてもそれ以上の効果はない。A1モノマー以降のモノマーから重合が開始されるため好ましくない。

【0015】尚、有機リチウム化合物の添加は、A1モノマーの重合体ブロックの分子量分布がモノモダルになる範囲で有機リチウム化合物を数回に分けて連続添加しても良い。本発明のブロック共重合体の製造方法は、バッチ重合法を用いて行われる。本発明のバッチ重合法とは、重合器にA1モノマーを供給、重合（A1モノマーの重合は本発明の方法に従って行う）した後、A1モノマー以降のモノマーの添加は、連続的に添加しても及び／又は1回～数回に分けて逐次的に添加しても良く、全てのモノマーの供給が終了した後で重合器内の生成ブロック共重合体を取り出す方法である。

【0016】本発明で用いるブロック共重合体の分子量は、重合に使用する触媒量により任意に調整できるが成形加工性の点から、メルトフローインデックス（JISK-6870により測定。条件はG条件で温度200℃、加重5Kg）が0.1～50g/10min、好ましくは1～20g/10minである。本発明のブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの好ましいブロック率の範囲は50～90重量%であり、更に好ましくは55～80重量%の範囲である。ビニル芳*

* 香族炭化水素ブロックのブロック率は、ブロック共重合体の製造時において少なくとも一部のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンが共重合する工程におけるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量、重量比、重合反応性比等を変えることによりコントロールすることができる。

【0017】具体的な方法としては、(イ)ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの混合物を連続的に重合系に供給して重合する、及び／又は(ロ)極性化合物或はランダム化剤を使用してビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを共重合する等の方法が採用できる。極性化合物やランダム化剤としては、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル類、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン等のアミン類、チオエーテル類、ホスフィン類、ホスホルアミド類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウムやナトリウムのアルコキシド等が挙げられる。これらの極性化合物或はランダム化剤はA1モノマー供給時或はA1モノマー以降のモノマー供給時に重合系内に添加することができる。尚、本発明においてブロック共重合体中に組み込まれているビニル芳香族炭化水素重合体ブロックのブロック率とは、四酸化オスミウムを触媒としてジ・ターシャリーブチルハイドロパーオキサイドによりブロック共重合体を酸化分解する方法（I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946)に記載の方法）により得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分（但し平均重合度が約30以下のビニル芳香族炭化水素重合体成分は除かれている）を定量し、下記数1から求めた値を云う。

【0018】

【数1】

ブロック共重合体中のビニル芳香族
炭化水素重合体ブロックの重量%

$$\text{ブロック率(重量\%)} = \frac{\text{ブロック共重合体中の全ビニル芳香族炭化水素の重量\%}}{\text{ブロック共重合体中の全ビニル芳香族炭化水素の重量\%}} \times 100$$

【0019】又、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量分布は該ブロック率の定量に用いたものと同一成分の重量平均分子量を数平均分子量で除した値である。重量平均分子量及び数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）用の単分散ポリスチレンをGPCにより、そのピークカウント数と単分散ポリスチレンの数平均分子量との検量線を作成し、常法（例えば「ゲルクロマトグラフィー＜基礎編＞」講談社発行）に従って算出した。

【0020】本発明のブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの好ましい数分子量の範囲は10000～100000、更に好ましくは10000～70000である。また、ビニル芳香族炭化水素重合体

ブロックの好ましい分子量分布の範囲は1.6～3.0、更に好ましくは1.7～2.5である。本発明に用いられるビニル芳香族炭化水素としてはスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、α-メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、1,1-ジフェニルエチレンなどがあるが、特に一般的なものはスチレンが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。共役ジエンとしては、1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソブレン）、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンな

どであるが、特に一般的なものとしては1, 3-ブタジエン、イソブレンなどが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。

【0021】炭化水素溶媒としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、或はベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素等が使用できる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。

【0022】有機リチウム化合物は、分子中に一個のリチウム原子を結合した有機モノリチウム化合物でこれらの具体例としては、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム等が挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。

【0023】本発明の方法においてブロック共重合体を製造する際の重合温度は一般的に-10℃~150℃、好ましくは40℃~120℃である。重合に要する時間は条件によって異なるが、通常は0.5~24時間であり、一般的には1~10時間である。また、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガスなどをもって置換するのが望ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液層に維持するに十分な圧力の範囲で行えばよく、特に制限されるものではない。更に重合系内には触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガス等が混入しないよう留意する必要がある。重合終了後の活性ブロック共重合体は、水、アルコール、二酸化炭素、有機酸、無機酸等の活性水素を有する物質を重合停止剤として用い、活性末端を不活性化せしめるのに十分な量を添加することにより不活性化される。この際、例えば重合停止剤として水やアルコール類を使用する場合は重合鎖末端に水素が、二酸化炭素を使用する場合はカルボキシル基が導入される。従って、重合停止剤を適当に選ぶことにより末端に種々の官能基を有するブロック共重合体を製造することもできる。

【0024】本発明のブロック共重合体は必要に応じて各種熱可塑性樹脂と配合して樹脂組成物とすることができる。使用できる熱可塑性樹脂の例としては、ポリスチレン系重合体、ポリフェニレンエーテル系重合体、ポリエチレン系重合体、ポリプロピレン系重合体、ポリブテン系重合体、ポリ塩化ビニル系重合体、ポリ酢酸ビニル系重合体、ポリアミド系重合体、熱可塑性ポリエステル系重合体、ポリアクリレート系重合体、ポリフェノキシ系重合体、ポリフェニレンスルフィド系重合体、ポリカーボネート系重合体、ポリアセタール系重合体、ポリブタジエン系重合体、熱可塑性ポリウレタン系重合体、ポ

リスルフィン系重合体等が挙げられるが、好ましい熱可塑性樹脂はスチレン系重合体であり、とりわけポリスチレン樹脂、スチレン-ブチルアクリレート共重合体、スチレン-メチルメタアクリレート共重合体が好適に使用できる。

【0025】本発明のブロック共重合体と熱可塑性樹脂との配合重量比は、好ましくは3/97~90/10である。前記ブロック共重合体の配合量が3重量%未満の場合には、生成樹脂組成物の耐衝撃性の改良効果が充分でなく、また熱可塑性樹脂の配合量が10重量%未満の場合は熱可塑性樹脂の配合による剛性等の改善効果が充分でないので好ましくない。

【0026】本発明のブロック共重合体を配合した樹脂組成物には必要に応じて、任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類はプラスチックの配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はないが、例えばガラス繊維、ガラスビーズ、シリカ、炭カル、タルク等の無機補強剤、有機繊維、クマロンインデン樹脂等の有機補強剤、有機パーオキシド、無機パーオキシド等の架橋剤、チタン白、カーボンブラック、酸化鉄等の顔料、染料、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、可塑剤、その他の増量剤或はこれらの混合物があげられる。

【0027】本発明において、ブロック共重合体と熱可塑性樹脂とを配合した組成物は従来公知のあらゆる配合方法によって製造することができる。例えば、オープンロール、インテシブミキサー、インターナルミキサー、コニーダー、二軸ローター付の連続混練機、押出機等の一般的な混和機を用いた熔融混練方法、各成分を溶剤に溶解又は分散混合後溶剤を加熱除去する方法等が用いられる。

【0028】

【実施例】本発明を更に詳細に説明するために以下に本発明の実施例を示すが、本発明の内容をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。本発明における分析及び評価方法は下記のとおりである。

【全スチレン量】；試料をクロロホルムに溶解し、紫外分光光度計によりスチレン単位の吸収強度を測定して定量した（単位は重量%）。

【0029】【スチレンのブロック率】；試料をオスミウム酸によって分解して得られたポリスチレンをクロロホルムに溶解し、紫外分光光度計により定量した値を全スチレン量の百分率（重量%）で表した値である。

【A1モノマーの重合転化率】；トルエンを約20℃C入れた密閉ガラス瓶に重合溶液を少量サンプリング後、ガスクロマトグラフィーにより未反応のスチレンモノマー量を検出し、定量することによって求めた（単位は重量%）。

【0030】【引張弾性率】；JIS K-6872に準拠して、シートを押出方向及び押出方向に垂直な方向

について測定した（単位は Kg/cm^2 ）。

〔面衝撃強さ〕；面衝撃強さは、重錘形状が半径1/2インチのものをを用いた以外はASTMD1709に準拠して測定した（単位は $\text{Kg}\cdot\text{cm}$ ）。

〔曇価〕；JIS K-6714に準拠して曇価（%）を測定した。

【0031】〔青白さ〕；成形シートを目視判定した。

〔異方性〕；成形シートのMD/TDの引張弾性率の比で表した。

【0032】

〔実施例1及び比較例1〕攪拌機及びジャケット付きの内容積20リットルのオートクレーブを洗浄、乾燥後、窒素置換し、オートクレーブにシクロヘキサン8.5リットルとスチレン260g（A1モノマー）を30重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液を仕込んだ後、内温を55℃に昇温した。

【0033】次にn-ブチルリチウムの1.34gを2重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液を5分間マイクロモーション流量計にて連続的にオートクレーブに添加した後、約15分間攪拌下に放置した（添加が終了した時点のA1モノマー重合転化率は32重量%であった）。その後、ブタジエン560g及びスチレン540gを30重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液混合物を110分間、マイクロモーション流量計にて連続的にオートクレーブに添加し、供給が終了した後約5分間攪拌下に放置した。

【0034】次にスチレン640gを30重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液混合物を25分間、マイクロモーション流量計にて連続的にオートクレーブに添加し、供給終了後、約10分間攪拌下に放置した。尚、A1モノマー以外の重合中の重合温度は85℃に保持した。かかる重合反応の後、メタノールを0.9ccオートクレーブに添加して重合を停止した後、2-（2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル）-4-メチル-6-tert-ブチルフェニルアクリレートとトリスノニルフェニルホスファイトをそれぞれ10g安定剤として添加し、溶媒のシクロヘキサンを加熱留去してブロック共重合体を得た（ブロック共重合体A）。

【0035】次に比較のため、実施例1と同一のオートクレーブを洗浄、乾燥後、窒素置換し、オートクレーブにシクロヘキサン8.5Lとスチレン260g（A1モノマー）を30重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液を仕込んだ後、内温を55℃に昇温した。次にn-ブチルリチウムの1.37gを2重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液を0.5分間マイクロモーション流量計にて連続的にオートクレーブに添加し、約20分間攪拌下に放置した（添加が終了した時点のA1モノマー重合転化率は1重量%未満であった）以外は実施例1と同様な方法でブロック共重合体を得た（ブロック共重合体E）。

【0036】次に上記のブロック共重合体を（a）成分とし、スチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体（アクリル酸n-ブチル含有量10重量%、MI（G）；2g/min）を（b）成分として表1に示した配合量（重量%）で40mmシート押出機を用い厚さ約0.6mmのシートを成形し、引張弾性率、面衝撃強さについて測定した。

【0037】ブロック共重合体の分析値と成形シートの測定結果を表1に示す。本発明のブロック共重合体組成物の成形シートは異方性（MD/TD）が小さく、剛性と耐低温衝撃性のバランスに優れることが分かる。

【0038】

〔実施例2〕実施例1と同一のオートクレーブを洗浄、乾燥後、窒素置換し、オートクレーブにシクロヘキサン8.5リットルとスチレン320g（A1モノマー）を30重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液を仕込んだ後、内温を55℃に昇温した。次にn-ブチルリチウムの1.44gを2重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液を2分間マイクロモーション流量計にて連続的にオートクレーブに添加した後、約15分間攪拌下に放置した（添加が終了した時点のA1モノマー重合転化率は16重量%であった）。

【0039】その後、ブタジエン300g及びスチレン240gを30重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液混合物を70分間、マイクロモーション流量計にて連続的にオートクレーブに添加し、供給が終了した後約5分間攪拌下に放置した。次にスチレン940gを30重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液混合物を40分間、マイクロモーション流量計にて連続的にオートクレーブに添加し、供給が終了した後ブタジエン40g及びスチレン160gを30重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液混合物を20分間、マイクロモーション流量計にて連続的にオートクレーブに添加し、供給終了後、約10分間攪拌下に放置した。尚、A1モノマー以外の重合中の重合温度は85℃に保持した。

【0040】かかる重合反応の後、メタノールを0.9ccオートクレーブに添加して重合を停止した後、2-（2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル）-4-メチル-6-tert-ブチルフェニルアクリレートとトリスノニルフェニルホスファイトをそれぞれ10g安定剤として添加し、溶媒のシクロヘキサンを加熱留去してブロック共重合体を得た（ブロック共重合体B）。

【0041】次に上記のブロック共重合体を（a）成分とし、実施例1の（b）成分及び（C）成分としてタフブレン125（旭化成工業（株）製、スチレン含有量40重量%）を表2に示した配合量（重量%）で実施例1と同様にシートを成形した。得られた成形シートの物性測定結果、及びブロック共重合体の分析値を表2に示した。

【0042】

【実施例 3】実施例 1 と同一のオートクレーブを洗浄、乾燥後、窒素置換し、オートクレーブにシクロヘキサン 8.5 リットルとスチレン 320 g (A1 モノマー) を 30 重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液を仕込んだ後、内温を 55℃に昇温した。次に n-ブチルリチウムの 3.60 g を 2 重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液を 10 分間マイクロモーション流量計にて連続的にオートクレーブに添加した後、約 10 分間攪拌下に放置した（添加が終了した時点の A1 モノマー重合転化率は 86 重量%であった）。

【0043】その後、ブタジエン 620 g 及びスチレン 440 g を 30 重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液混合物を 110 分間、マイクロモーション流量計にて連続的にオートクレーブに添加し、供給が終了した後約 5 分間攪拌下に放置した。次にスチレン 620 g を 30 重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液混合物を 30 分間、マイクロモーション流量計にて連続的にオートクレーブに添加し、供給終了後、約 10 分間攪拌下に放置した。尚、A1 モノマー以外の重合中の重合温度は 85℃に保持した。その後、オートクレーブ内温度を 65℃に下げ、カップリング剤として 1,3-ビス (N,N-グリシジルアミノメチル) シクロヘキサンを n-ブチルリチウムの 0.25 倍モル添加し、約 30 分間攪拌下に放置した。

【0044】かかるカップリング反応の後、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)-4-メチル-6-tert-ブチルフェニルアクリレートとトリスノニルフェニルホスファイトをそれぞれ 10 g 安定剤として添加し、溶媒のシクロヘキサンを加熱留去してブロック共重合体を得た（ブロック共重合体 C）。次に上記のブロック共重合体を (a) 成分とし、実施例 1 の (b) 成分と表 2 に示した配合量（重量%）で実施例 1 と同様にシートを成形した。

【0045】得られた成形シートの物性測定結果、及びブロック共重合体の分析値を表 2 に示した。

【0046】

【実施例 4】実施例 1 と同一のオートクレーブを洗浄、乾燥後、窒素置換し、オートクレーブにシクロヘキサン 8.5 リットルと精製 THF の 300 cc 及びスチレン 340 g (A1 モノマー) を 30 重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液を仕込んだ後、内温を 40℃に昇温した。

【0047】次に n-ブチルリチウムの 1.48 g を 2 重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液を 4 分間マイクロモーション流量計にて連続的にオートクレーブに添加した後、約 10 分間攪拌下に放置した（添加が終了した時点の A1 モノマー重合転化率は 48 重量%であった）。この時のオートクレーブ内温度は 68℃まで上昇した。

【0048】次にブタジエン 640 g を 30 重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液を 2 分間及びスチレン 1020 g を 30 重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液を 5 分間、マイクロモーション流量計にて連続的にオートクレーブに同時に添加し、供給が終了した後約 10 分間攪拌下に放置した。この間の重合温度の最高到達温度は 93℃であった。

【0049】かかる重合反応の後、メタノールを 0.9 cc オートクレーブに添加して重合を停止した後、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)-4-メチル-6-tert-ブチルフェニルアクリレートとトリスノニルフェニルホスファイトをそれぞれ 10 g 安定剤として添加し、溶媒のシクロヘキサンを加熱留去してブロック共重合体を得た（ブロック共重合体 D）。

【0050】次に上記のブロック共重合体を (a) 成分とし、実施例 1 の (b) 成分と表 2 に示した配合量（重量%）で実施例 1 と同様にシートを成形した。得られた成形シートの物性測定結果、及びブロック共重合体の分析値を表 2 に示した。

【0051】

【比較例 2】実施例 1 と同一のオートクレーブを洗浄、乾燥後、窒素置換し、オートクレーブにシクロヘキサン 8.5 リットルとスチレン 240 g (A1 モノマー) を 30 重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液を仕込んだ後、内温を 55℃に昇温した。

【0052】次に n-ブチルリチウムの 1.68 g を 2 重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液を 5 分間マイクロモーション流量計にて連続的にオートクレーブに添加した後、約 15 分間攪拌下に放置した（添加が終了した時点の A1 モノマー重合転化率は 36 重量%であった）。その後、ブタジエン 760 g 及びスチレン 320 g を 30 重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液混合物を 90 分間、マイクロモーション流量計にて連続的にオートクレーブに添加し、供給が終了した後約 5 分間攪拌下に放置した。

【0053】次にスチレン 680 g を 30 重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液混合物を 30 分間、マイクロモーション流量計にて連続的にオートクレーブに添加し、供給終了後、約 10 分間攪拌下に放置した。尚、A1 モノマー以外の重合中の重合温度は 85℃に保持した。かかる重合反応の後、メタノールを 1.1 cc オートクレーブに添加して重合を停止した後、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)-4-メチル-6-tert-ブチルフェニルアクリレートとトリスノニルフェニルホスファイトをそれぞれ 10 g 安定剤として添加し、溶媒のシクロヘキサンを加熱留去してブロック共重合体を得た（ブロック共重合体 F）。

【0054】次に上記のブロック共重合体を (a) 成分とし、実施例 1 の (b) 成分と表 2 に示した配合量（重

量%)で実施例1と同様にシートを成形した。得られた成形シートの物性測定結果、及びブロック共重合体の分析値を表2に示した。

【0055】

【比較例3】実施例1と同一のオートクレーブを洗浄、乾燥後、窒素置換し、オートクレーブにシクロヘキサン 8.5リットルとスチレン260g (A1モノマー)を30重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液を仕込んだ後、内温を55℃に昇温した。

【0056】次にn-ブチルリチウムの1.08gを2重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液を7分間マイクロモーション流量計にて連続的にオートクレーブに添加した後、約15分間攪拌下に放置した(添加が終了した時点のA1モノマー重合転化率は53重量%であった)。その後、ブタジエン160g及びスチレン140gを30重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液混合物を35分間、マイクロモーション流量計にて連続的にオートクレーブに添加し、供給が終了した後約5分間攪拌下に放置した。

【0057】次にスチレン1420gを30重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液混合物を50分間、マイクロモーション流量計にて連続的にオートクレーブに添加し、供給終了後、約10分間攪拌下に放置した。尚、A1モノマー以外の重合中の重合温度は85℃に保持した。かかる重合反応の後、メタノールを0.7ccオートクレーブに添加して重合を停止した後、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)-4-メチル-6-tert-ブチルフェニルアクリレートとトリスノニルフェニルホスファイトをそれぞれ10g安定剤として添加し、溶媒のシクロヘキサンを加熱留去してブロック共重合体を得た(ブロック共重合体G)。

【0058】次に上記のブロック共重合体を(a)成分とし、実施例4と同様の配合組成で実施例1と同様にシートを成形した。得られた成形シートの物性測定結果、及びブロック共重合体の分析値を表2に示した。 *

*【0059】

【表1】

		実施例1	比較例1
成 分	ブロック共重合体	ブロック共重合体A	ブロック共重合体E
	全スチレン量	72.3	71.9
	スチレンのブロック率	62.7	63.4
	M.I (G)	8.1	6.3
	配合量	50	50
(b) 成分 配合量		50	50
シート厚み		0.62	0.63
引張弾性率			
押出方向(MD)		14100	14600
垂直方向(TD)		8500	7100
MD/TD		1.66	2.06
面衝撃強さ			
23℃		114	135
-10℃		96	32
曇 価		0.9	1.0
青白さ		無し	無し

【0060】

【表2】

		実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 2	比較例 3
(a)	ブロック共重合体	ブロック共重合体 B	ブロック共重合体 C	ブロック共重合体 D	ブロック共重合体 F	ブロック共重合体 G
	全スチレン量	83.2	69.4	67.6	62.3	92.2
	スチレンの割合率	75.4	68.0	68.5	73.2	90.9
	M. I (G)	4.6	3.7	6.9	8.6	4.5
	配合量	60	50	50	50	60
(b) 成分 配合量		30	50	50	50	30
(c) 成分 配合量		10	-	-	-	10
シート厚み		0.64	0.61	0.62	0.60	0.62
引張弾性率 押出方向(MD) 垂直方向(TD) MD/TD		16600 14200 1.17	13700 8600 1.59	14200 8100 1.75	10800 4900 2.20	20500 16900 1.21
面衝撃強さ 23℃ -10℃		71 43	116 94	126 109	132 124	1以下 1以下
曇り		1.3	1.0	1.1	13.2	4.3
青白さ		極僅か	無し	無し	極著しい	著しい

【0061】

【発明の効果】本発明で得られたブロック共重合体とスチレン系樹脂からなる組成物のシート成形品は、青白さもなく優れた透明性を有し、しかも剛性が高く、異方性は小さく、室温での耐面衝撃性はもとより、-10℃以*

* 下の温度でも良好な耐面衝撃性をも兼ね備えた性能を有している。このような特性を利用し、内容物が鮮やかに見える食品用のケース、包装用材料、プリスター等の用途に好適である。